

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук,
Ю.І. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук, **Н.В.ОРЯБИНСЬКА**,
О.О.ЄРМОЛЕНКО, НТУ «ХПІ», Харків

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КАТАЛІТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПРОБЛЕМ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ТА ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Досліджено отримання катодних покриттів каталітично активними сплавами з сульфаматних електродитів. Виявлено високі каталітичні властивості окиснення чадного газу в повітряній суміші сплавів Fe-Co, Ni-Ag та Ni-Sn. Вивчено кінетичні залежності катодного покриття сплавом Fe-Ni, осадження якого супроводжується електрохімічним та дифузійним контролем.

Reception of a cathodic coating by catalytically active alloys from sulfamate electrolytes is investigated. Tall catalytic properties of oxidation of carbonic oxide in an air-slaked mix of alloys Fe-Co, Ni-Ag that Ni-Sn are revealed. Kinetic dependences of a cathodic coating by alloy Fe-Ni are studied which precipitation is accompanied by the electrochemical and diffusive control.

Каталітичні матеріали відіграють велике значення в зменшенні викидів отруйних речовин в навколишнє середовище. Найбільш небезпечними є викиди чадного газу, деяких вуглеводнів, альдегідів, SO₂ та NO_x.

Ефективними при використанні в гетерогенному каталізі є платина, паладій та золото. Але їх кошти та дефіцитність викликають багато проблем при використанні. Разом з тим, з літератури [1] відомі каталітичні матеріали на основі Fe, Co, Ni, Ag та Sn, які ефективно використовуються в каталізі реакцій окиснення CO, вуглеводнів та деяких інших сполук.

Відомо, що найбільш ефективно діє поверхневий шар каталізатору, поверхня якого максимально розвинена. В цьому відношенні, одним з надійних методів нанесення каталітичних матеріалів є електрохімічне осадження металів та сплавів на стальну та іншу металеву підкладку. Для осадження заліза, кобальту, нікелю та їх сплавів головним чином використовують хлоридні або сульфатні електродити. Але вони мають недоліки в експлуатації (гідроліз, неякісні покриття з відшаруванням). Цих недоліків можливо позбутися при використанні сульфамінових електродитів, які в значній мірі подавляють гідроліз іонів металів і стабілізують склад електродитів.

Пошукові експерименти показали, що найбільш доцільними концентраціями компонентів для основних солей є 200 ÷ 400 г/дм³, нікеля сульфамата –

50 ÷ 250 г/дм³, срібла – не більше 2 г/дм³, сульфамінової кислоти – 5 ÷ 50 г/дм³, хлориду мангану – 5 г/дм³.

Методика експериментів. Осадження електрохімічних покриттів Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Ag та Ni-Sn проводилось з сульфаматних електролітів, склад яких наведено в табл. 1 та 2. Покриття осаджували на мідні або сталеві підкладки. Кінетичні залежності вивчались на основі аналізу поляризаційних кривих. Основні параметри електролізу встановлено шляхом обробки хроноамперограм та хронопотенціограм. Вихід за струмом визначався шляхом розрахунків [2] з урахуванням складу сплаву, визначеного спектральним аналізом.

Таблиця 1

Технологічні параметри покриттів Fe-Ni-сплавом

№ п/п	Склад електроліту		j_k , А/дм ²	τ , г	ВС, %	Склад сплаву, %		Умови електролізу				Характер покриття
	Компоненти	C, г/дм ³				Fe	Ni	$-E_{el}^i$, В	j_k , А/дм ²	$-E_o^i$, В	j_r , А/дм ²	
1	FeSO ₄	300	1	2	14,3	85,9	14,1	0,45÷ 1,0	1÷7	–	–	блискучі
	(NH ₂ SO ₃) ₂ Ni	250										
	NH ₂ SO ₃ H	5										
	H ₃ BO ₃	20										
	MnCl ₂	5										
2	FeSO ₄	300	1	1	17,2	95,8	4,2	0,45÷ 1,0	1÷7	–	–	блискучі
	(NH ₂ SO ₃) ₂ Ni	50										
	NH ₂ SO ₃ H	5										
	MnCl ₂	5										
3	FeSO ₄	300	7	1	–	–	–	0,45÷ 1,0	1÷6	0,95÷ 1,2	7,8	блискучі
	(NH ₂ SO ₃) ₂ Ni	50										
	NH ₂ SO ₃ H	5										
	H ₃ BO ₃	20										
	MnCl ₂	5										
4	FeSO ₄	400	8	1	–	–	–	0,5÷ 1,0	1÷8	1÷ 1,2	9	матові крупно- крист.
	(NH ₂ SO ₃) ₂ Ni	50										
	NH ₂ SO ₃ H	10										

Експериментальні результати та їх аналіз. Аналіз поляризаційних залежностей (рисунок), отриманих в сульфаматних електролітах осадження сплаву Fe-Ni, та приведених в табл. 1 технологічних параметрів свідчить, що залізо та нікель осаджуються в вигляді сплаву в діапазоні густин струму 0,5 ÷ 8 А/дм² при потенціалах – (0,4 ÷ 1,1) В. При $j = 8 \div 10$ А/дм² проявляються граничні густини струму для $C_{FeSO_4} = 300 \div 400$ г/дм³ та

$C_{(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ni}} = 50 \div 80 \text{ г/дм}^3$. Разом зі сплавом на катоді виділяється водень, кількість якого залежить від густини струму. При зростанні густини струму від 1 до 3 А/дм² вихід за струмом сплаву збільшується з 14 до 66 %. Густина струму впливає на його склад [3]. При більш високих густинах струму в сплаві збільшується кількість заліза. Ці дані мають важливе значення для оптимізації технологічного процесу електрохімічного осадження сплаву.

Таблиця 2

Технологічні показники сплавів

№ п/п	Сплав	Склад електроліту		j_k , А/дм ²	ВС, %	t, °С	Склад сплаву, %		Каталітична активність α , %
		Компоненти	C, г/дм ³						
1	Fe-Co	FeSO ₄ Co(NH ₂ SO ₂ O) MnCl ₂ NH ₂ SO ₃ OH	300 50 6 10	2 ÷ 7	80	25	Co 8,6 Fe 91,4		90 ÷ 95
2	Ni-Ag	(NH ₂ SO ₃) ₂ Ni Ag(NH ₂ SO ₂ H) NH ₂ SO ₃ H	300 2 10	2	90	25	Ag ~ 5 Ni 95		92
3	Ni-Sn	Sn ²⁺ Ni ²⁺ NH ₂ SO ₃ H NaCl ДС-10	6 100 40 5 2	2 ÷ 3	80 ÷ 85	20 ÷ 25	Sn 79,4 Ni 20,6		~ 85

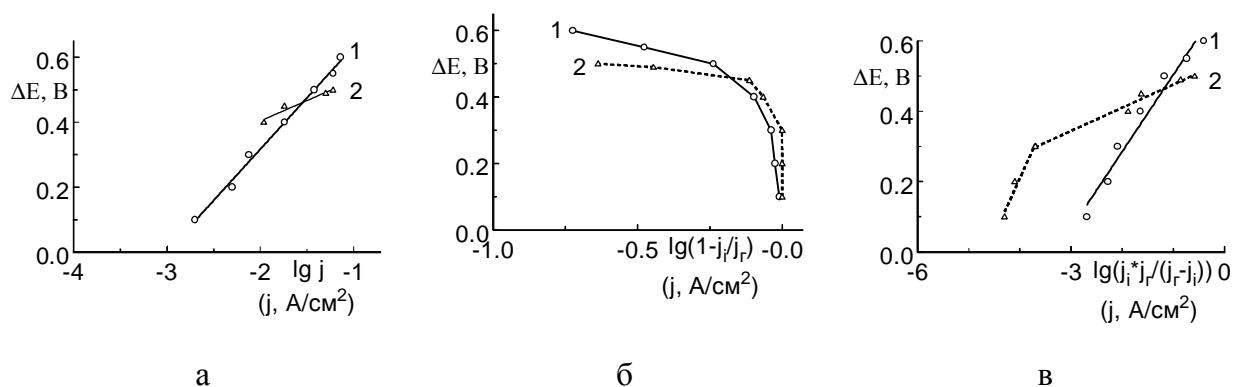


Рисунок – Інтерпретація катодних поляризаційних кривих в координатах електрохімічної (а), дифузійної (б) та змішаної кінетики (табл. 1):

1 – електроліт № 3, 2 – електроліт № 4

Осадження сплавів Fe-Ni супроводжується, головним чином, електрохімічним (рис. а) та дифузійним (рис. б) контролем. В електроліті № 4 (табл. 1) лінійна залежність поляризації від густини струму спостерігається в більшо-

му інтервалі на відміну від електролітів, які мають в своєму складі хлорид мангану. Ця сполука суттєво впливає на катодну поляризацію і призводить до утворення блискучих дрібнокристалічних осадів. В присутності $MnCl_2$ при підвищених густинах струму більш інтенсивно відтворюється дифузійний контроль (рис. б, кр. 2). Наявність електрохімічного та дифузійного контролю відтворюється залежністю поляризації від густини струму в координатах змішаної кінетики (рис. в). Як і в випадку електрохімічного контролю в умовах змішаної кінетики має місце лінійна залежність в більшому інтервалі потенціалів поляризації в електроліті без домішки $MnCl_2$.

Разом з дослідженнями осадження Fe-Ni сплаву вивчали отримання катодних покриттів сплавами Fe-Co, Ni-Ag та Ni-Sn. Умови осадження сплавів та деякі властивості наведено в табл. 2. До складу електролітів входили як сульфамінові солі так і вільна сульфамінова кислота. При кімнатних температурах та веденні електролізу густинами струму $2 \div 7 \text{ А/дм}^2$ на мідних та сталевих підкладках отримуються покриття, які мають склад: Co – до 10 %, Ag – до 5 % та Ni – до 20 %. Вихід за струмом в цих умовах отримували не менший за 80 %. Покриття вказаними сплавами мали високі каталітичні властивості окиснення чадного газу в повітряній суміші – до 3 %. Сплави Fe-Co та Ni-Ag мають ступінь окиснення CO не менший за $90 \div 95 \%$, а Ni-Sn сплав – до 85 %. Крім того, сплав Fe-Co має високі електрокаталітичні показники в якості катоду лужного електролізу води. Так, робоча напруга на електролізері не перевищує 1,83 В, що на $20 \div 25 \%$ нижче у порівнянні з серійними електролізерами водно-лужного електролізу.

Висновки:

1. Розроблено електроліти катодного осадження каталітично активних сплавів на основі сульфамінової кислоти та її солей. Електроліти більш стабільні в порівнянні з хлоридними та сульфатними.
2. Виявлено кінетичні залежності осадження сплаву Fe-Ni, які супроводжуються електрохімічним та дифузійним контролем в широкому діапазоні поляризації.
3. Виявлено каталітичну активність сплавів Fe-Co, Fe-Ni та Ni-Ag, яка має ступінь окиснення CO не менше 90 % при $t = 220 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Список літератури: 1. Голодец Г.Н. Гетерогенно-каталитическое окисление. – Київ: Наукова думка, 1978. – 385 с. 2. Гальванотехника. Справочник. / Под ред. А.М. Гринберга. – М.: Металлургия, 1987. – 735 с. 3. Садаков Г.А. Гальванопластика. – М.:Машиностроение, 1987. – 283 с.

Поступила в редколлегию 07.04.08